Ueber

Harnstoffsulfosäuren,

ein Beitrag

zur

Kenntnis der Harnstoffe.

Inauguraldissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der Hohen philosophischen Facultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Friedrich Moeller

aus

Berlin.

December 1892.

Referent: Professor Dr. Michaelis.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0099

I. Geschichtlicher Theil.

Harnstoff oder Carbamid $CO(NH_2)_2$, ausschliesslich ein Product des thierischen Stoffwechsels, wurde bereits 1773 von Rouelle als Bestandtheil des Menschenharns erkannt und von ihm mit dem Namen Materie savoneuse animale belegt.

Vauquelin und Fourcroy wiesen dann 1799 das constante Auftreten des von ihnen Urée genannten Körpers im Harn nach; auch stellten sie ihn zuerst rein dar, als eine Verbindung, welche in zahlreichen, thierischen Flüssigkeiten und einigen Geweben vorkommt, von welcher grössere Mengen aber nur im Harn der Säugethiere anzutreffen sind.

Da zur Zeit der Entdeckung des Harnstoffs noch jedes Mittel fehlte die Zusammensetzung festzustellen, wurde diese erst später von Prout und anderen Forschern ermittelt.

Noch in den ersten Decennien unseres Jahrhunderts hielt man den Harnstoff, wie alle im Thier- und Pflanzenreich produzierten Stoffe für einen Körper, welcher sich nur im Organismus unter dem Einfluss der sogenannten Lebenskraft bilden könne. Dem grossen Forscher Wöhler[1]) gebührt das ausserordentliche Verdienst im Jahre 1828 mit seiner Synthese des Harnstoffs aus damals als unorganisch bezeichneten Stoffen (Cyansäure und Ammoniak) die Berzelius'sche Hypothese widerlegt und die organische Chemie auf neue Bahnen geleitet zu haben. Jedoch blieb diese Synthese einer im thierischen Organismus erzeugten Verbindung zuerst noch unvollständig, weil man damals noch nicht die Wege kannte um Cyanverbindungen aus den Elementen darzustellen. Auch stand dieselbe lange Zeit vereinzelt da und trübte vorläufig noch nicht den Glauben an eine räthselhafte Lebenskraft. Ferner nahm man an, dass der Harnstoff, dieses Secret des Thierkörpers, welches sich so leicht in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt, auf der Grenze stehe zwischen un-

1) Wöhler, Pogg. Ann. 12, 253.

organischen und organischen Verbindungen, und man wohl solche, nicht aber andere von complicirterer Zusammensetzung darstellen könne.

Heutzutage ist der Glaube an eine Lebenskraft längst verschwunden; wir wissen jetzt, dass in der todten und der lebendigen Natur dieselben chemischen Kräfte wirken und walten und das verdanken wir vor allem Wöhler, dem Bahnbrecher der Wahrheit auf diesem Gebiete.

Ausser dem Wöhler'schen Verfahren: Umlagerung von cyansaurem Ammonium beim Erwärmen, lernte man später noch andere Wege kennen, um synthetisch zum Harnstoff zu gelangen. So konstatirte Basarow[1]) die Bildung desselben beim Erhitzen von carbaminsaurem Ammoniak im Einschlussrohr auf 130—140°.

Gladstone[2]) erhielt Harnstoff, als er knallsaures Kupferoxydammoniak der Einwirkung eines Schwefelwasserstoffstroms unterwarf.

Als Amid der Kohlensäure entsteht Harnstoff ferner beim Digeriren von Chlorkohlenoxyd, Phosgengas mit Ammoniak, sowie bei der Einwirkung des letzteren auf die Aether der Kohlensäure und Chlorkohlensäure.[3])

Von den übrigen Bildungsweisen möchte ich als theoretisch interessant noch erwähnen, dass es Cloëtz und Canizzaro gelungen ist durch directe Addition von Wasser an Cyanamid Harnstoff darzustellen.[4])

Ein grosser Theil des zu wissenschaftlichen Zwecken angewendeten Harnstoffs wird übrigens nicht synthetisch, sondern aus dem Harn dargestellt, wobei man etwa folgendermassen verfährt: der zur Syrupconsistenz eingedampfte Harn wird mit dem dreifachen Volumen an concentrirter Salpetersäure versetzt, darauf nach einigen Stunden die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen, salpetersauren Harnstoff getrennt, letzterer durch Lösen in sehr wenig heissem Wasser gereinigt, alsdann mit Thierkohle entfärbt, mit kohlensaurem Baryt erwärmt und zur Trockne verdampft. Aus dem erhaltenen Product zieht man nun mit heissem Alkohol den Harnstoff aus. Will man dagegen

---

[1]) Basarow, Journal f. pr. Chem. (2) 1, 283.

[2]) Gladstone, Ann. Chem. Pharm. 66, 2.

[3]) Natanson, Ann. Chem. Pharm. 98, 289.

[4]) Cloëtz und Canizzaro, Ann. Chem. Pharm. 78, 230; Jahresbe 1851, 383.

synthetisch vorgehen, so benutzt man das Verfahren von Wöhler, für welches Clemm[1]) genaue Vorschriften gegeben hat; oder man leitet in auf 100° erhitztes Diphenylcarbonat Ammoniakgas ein.[2])

Harnstoff krystallisirt in langen Säulen vom specifischen Gewicht 1,30 oder 1,32, welche bei 132° schmelzen, in Wasser leicht, schwer in kaltem Alkohol und unlöslich in Chloroform sind. Seine Lösung schmeckt kühlend, salpeterähnlich. Erhitzt man Harnstoff über seinen Schmelzpunkt, so zersetzt er sich in Ammoniak, Cyanursäure, Biuret und Amelid. Als Säureamid wird er durch Kochen mit Säuren oder Alkalien oder Ueberhitzen mit Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt, eine Zerlegung, welche auch durch Fäulnissfermente, besonders durch das von Musculus aufgefundene Harnstofffferment herbeigeführt wird; die reichliche Ammoniakbildung im faulenden Harn beruht auf dieser Zersetzung.

Von den zahlreichen anderen Reactionen hebe ich noch hervor die Bildung der Urethane oder Carbaminsäureester beim Erhitzen von Harnstoff mit Alkohol, sowie die Darstellung der Uramidosäuren beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Amidosäuren.

Harnstoff giebt mit Salzen, Säuren und Basen krystallisirende Verbindungen, letztere sind besonders von Liebig[3]) in einer Reihe von Versuchen der Wissenschaft erschlossen.

Versetzt man eine alkalische Lösung von Harnstoff tropfenweise mit Sublimatlösung, so entsteht eine schwerlösliche, weisse Verbindung, welche noch $\frac{1}{5000}$ Theil an Harnstoff in einer Flüssigkeit mit Sicherheit erkennen lässt.[4]) Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Harnstoff brachte Liebig in seiner Schrift:[5]) „Neue Methode zur Bestimmung von Kochsalz und Harnstoff im Harn, Heidelberg 1853“; es ist die bekannte volumetrische Methode, welche auf der Bildung eines Körpers von der Formel:

$$2\,CO(NH_2)_2 + Hg(NO_3)_2 + 3\,HgO$$

beruht.

---

[1]) Clemm, Jahresber. 1847, 476.
[2]) Hentschel, Ber. 17, 1287.
[3]) Liebig, Jahresber. 1853, 588.
[4]) Liebig, Ann. Chem. Pharm. 80, 123; Jahresber. 1851, 645.
[5]) Liebig, im Auszug Jahresber. 1853, 690—702.

Von anderen Methoden sei vor allem die von Bunsen[1]) erwähnt, sich stützend auf die Zersetzung, welche der Harnstoff beim Erhitzen auf 220—240° erleidet.

Methoden, wie die von Millon[2]) sind, nachdem man ihre völlige Unbrauchbarkeit erkannt,[3]) der Vergessenheit anheimgefallen.

Denken wir uns das Sauerstoffatom im Harnstoff $CO(NH_2)_2$ durch Schwefel ersetzt, so kommen wir zum Thioharnstoff, welchen ich wegen seiner nahen Beziehungen zum Harnstoff zunächst besprechen werde.

Thioharnstoff, Sulfoharnstoff oder Sulfocarbamid $CS(NH_2)_2$ wurde 1869 von Reynolds[4]) entdeckt, als er Sulfocyanammonium auf 170° erhitzte. Es hatte eine ähnliche Umlagerung der Atome stattgefunden, welche Wöhler bei der ersten Synthese des Harnstoffs beobachtet hatte. Dass man diesen analogen schwefelhaltigen Körper erst vierzig Jahre später entdeckte, liegt wohl daran, dass die Reaction bei weitem nicht so glatt und leicht verläuft wie bei der Umlagerung von cyansaurem Ammonium, welche schon bei mässigem Erwärmen eintritt, während man Sulfocyanammonium stark erhitzen muss. Vor allem erfolgt aber die Umwandelung nicht vollständig, sondern nur partiell, und es wird ausserdem die Tendenz der Rückbildung in Sulfocyanammonium leicht vorherrschend.

Diese Schwierigkeiten werden leicht verständlich, wenn man die Constitution des cyansauren und sulfocyansauren Ammoniums betrachtet. Lässt man ersteres als Derivat der Isocyansäure gelten, so ergiebt es sich ohne weiteres, dass der Prozess der Umlagerung in Harnstoff sehr glatt verlaufen muss:

$$O = C = N - NH_4 = O = C \begin{matrix} - NH_2 \\ - NH_2 \end{matrix}.$$

Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Rhodanammonium, für welches die Constitutionsformel $N = C - S - NH_4$ mit Sicherheit festgestellt ist. Dieselbe lässt erkennen, dass in diesem Fall eine vollständige Umwälzung im Molekül eintreten muss, damit Sulfoharnstoff entstehen kann.

---

[1]) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 65, 375.

[2]) Millon, Jahresber. 1847/8, 991.

[3]) Werther, Jahresber. 1862, 637.

[4]) Reynolds, Ann. Chem. Pharm. 150, 224; Jahresber. 1869, 644.

Im Jahre 1873 gelang es dann Baumann[1]) denselben Körper zu erhalten, als er Schwefelwasserstoff auf Cyanamid einwirken liess.

Bald darauf erhielt Glutz[2]) Sulfoharnstoff bei der Reduction von Persulfocyansäure mit Jodwasserstoff, während später Nencki und Leppert[3]) nachwiesen, dass man anstatt Persulfocyansäure auch deren Acetylverbindung anwenden könne.

Da es Mulder und Roorda Smit[4]) nicht gelungen war bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyanamid Sulfoharnstoff zu erhalten, nahm Baumann 1875[5]) die Versuche wieder auf, setzte nun die näheren Umstände der Reaction auseinander und beobachtete sogleich, dass Schwefelammonium von derselben Wirkung auf Cyanamid wie Schwefelwasserstoff sei, und dass man anstatt Cyanamid natürlich auch eine Metallverbindung desselben anwenden könne.

Seitdem hat man noch verschiedene andere Wege gefunden um zum Thioharnstoff zu gelangen, stellt ihn in der Regel jedoch nach dem Reynolds'schen Verfahren dar, zu welchem Claus[6]) und Volhardt[7]) genaue Vorschriften gegeben haben: rohes Rhodanammonium wird in emaillirten Eisenschalen zum Schmelzen gebracht, bis ein kleinblasiger, gelber Schaum auftritt und eine lebhafte Entwickelung von Schwefelwasserstoff erfolgt.

Die Schmelze wird nun langsam in kaltes Wasser gegossen, die erstarrte Masse mit Alkohol behandelt und der Rückstand durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt.

Sulfoharnstoff krystallisiert in seinen Prismen, welche nach den Messungen Hintzes[8]) dem rhombischen System angehören, ist er jedoch durch Spuren von Sulfocyanammonium verunreinigt, so bildet er seidenartige Nadeln. Die Angaben über den Schmelzpunkt weichen sehr auseinander; sie liegen zwischen 149° (Reynolds, Prätorius)[9]) und 172° (Claus).[10]) Er ist leicht löslich

---

[1]) Baumann, Ber. 6, 1375.
[2]) Glutz, Ann. Chem. Pharm. 154, 39–50; Jahresber. 1878, 412.
[3]) Nencki und Leppert, Ber. 6, 905.
[4]) Mulder und Smit, Ber. 7, 1634.
[5]) Baumann, Ber. 8, 26.
[6]) Claus, Ber. 6, 726; Ann. Chem. Pharm. 179, 113.
[7]) Volhardt, Ber. 7, 92.
[8]) Hintze, Jahresber. 1884. 462.
[9]) Prätorius, J. pr. Chem. (2) 21, 141.
[10]) Claus, Ann. Chem. Pharm. 179, 141.

in Wasser und Alkohol, schwer dagegen in Aether; eine Lösung zeigt bitteren Geschmack. Einige Stunden im Rohr in wässriger Lösung auf 140° erhitzt, geht er wieder in Sulfocyanammonium über. Mit Kali, Schwefelsäure oder Salzsäure liefert er Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, siedende Salpetersäure oxydirt den Schwefel leicht zu Schwefelsäure, salpetrigsaure oder unterchlorigsaure Salze setzten den Stickstoff in Freiheit, ebenso wirken überschüssiges Kaliumpermanganat und Alkali; durch letztere wird der Schwefel zugleich zu Schwefelsäure oxydirt.[1]) Beim Entschwefeln entsteht Cyanamid, jedoch nur unter gewissen Bedingungen, welche von Baumann[2]) und Volhard[3]) angegeben wurden. A. W. Hofmann, welcher unter anderen Bedingungen operirte, erhielt nicht Cyanamid, sondern das polymere Dicyandiamid. Die schon von Reynolds erörterte Frage der Rückbildung in Sulfocyanammonium wurde später von Volhard[4]) wieder aufgenommen, welcher diesen Vorgang bei längerem Erhitzen auf 150—170° beobachtete. Auch nahm er wahr, dass bei mehrstündigem Erhitzen auf 170—180° eine Zersetzung in rhodanwasserstoffsaures Guanidin neben der Bildung von Ammoniumsulfocarbonat vor sich gehe, Angaben, welche mit den Untersuchungen von Delitsch[5]) übereinstimmen. Von anderen Reactionen möge noch Erwähnung finden, dass eine ammoniakalische Silberlösung dem Thioharnstoff schon in der Kälte seinen Schwefel entzieht, eine Erscheinung, welche von Volhard[6]) für die quantitative Bestimmung vorgeschlagen wurde. Recht characteristisch für den qualitativen Nachweis ist ferner, dass eine alkoholische Lösung beim Uebergiessen mit Salpetrigsäureaether sofort in Rhodanammonium übergeht, welches sich ja sehr leicht mittelst Eisenchlorid erkennen lässt.[7])

Sulfoharnstoff verbindet sich mit Säuren, mit Salzen und mit Basen, auch addirt er leicht Halogene und Säureradicale.

Die Constitution des Harnstoffs und Thioharnstoffs, die man als die Amide der hypothetischen Kohlensäure $CO \begin{matrix} -OH \\ -OH \end{matrix}$ bezw.

---

[1]) Reynolds, Jahresber. 1869, 644.
[2]) Baumann, ebend. 1873, 744.
[3]) Volhard, ibid. 1874, 782; J. pr. Chem. (2) 9, 24.
[4]) Volhard, Jahresb. 1874, 815; J. pr. Chem. (2) 9, 13.
[5]) Delitsch, Jahresber. 1873, 687.
[6]) Volhard, J. pr. Chem. (2) 9, 24; Jahresber. 1874, 783.
[7]) Claus, Ann. Chem. Pharm. 179, 129.

der nur in Form ihrer Aether bekannten Thiokohlensäure $CS\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix}$ auffasst, soll weiter unten näher erörtert werden. Beide Körper haben insofern für die chemische Wissenschaft eine grössere Bedeutung gewonnen, als man bald lernte Substitutionsproducte derselben darzustellen, deren Zahl jetzt zur Legion angewachsen ist und noch von Tag zu Tag vermehrt wird. Da vorliegende Arbeit sich nur mit Derivaten derjenigen substituirten Harnstoffe und Tioharnstoffe beschäftigt, deren Wasserstoffatome durch einwertige Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind, so werde ich mich demgemäss auf die Skizzirung derselben beschränken.

Die Zahl der ersetzten Wasserstoffatome im Harnstoff und Sulfoharnstoff führt bequem zu der Eintheilung in mono-di-tri- und tetrasubstituirte Verbindungen, bei denen nun wieder zu unterscheiden ist zwischen Derivaten mit gleichen oder gemischten Alkylresten, sowie bei den disubstituirten Körpern zwischen symmetrisch und unsymmetrisch substituirten Abkömmlingen.

Als bahnbrechende Arbeiten auf diesem Gebiete sind besonders zu nennen die Versuche von Wurtz über die alkylirten Harnstoffe, sowie diejenigen von A. W. Hofmann, welcher, nachdem er das Anilin als substituirtes Ammoniak erkannt hatte, nach dem Vorbilde der Wöhler'schen Harnstoffsynthese, indem er Cyansäure auf Anilin einwirken liess, ein aromatisches Derivat des Harnstoffs, den Monophenylharnstoff erhielt.[1])

I. Monosubstituirte Abkömmlinge.

A. Substituirte Harnstoffe.

Sie entstehen wie schon im vorhergehenden bemerkt nach Hofmann bei der Einwirkung von Cyansäure auf primäre Amine, sowie beim Digeriren von Cyansäureaethern mit Ammoniak nach den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad CONH + NH_2R^2) = CO\begin{matrix}-NH_2\\-NHR\end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad CONR + NH_3 = CO\begin{matrix}-NH_2\\-NHR\end{matrix}$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 57. 265.

[2]) R. bezeichnet hier wie in den folgenden Gleichungen einen einwerthigen Alkylrest.

desgleichen auch beim Erhitzen von Harnstoff mit einem primären Amin:

$$CO \begin{matrix} - HH_2 \\ - NH_2 \end{matrix} + NH_2 R = CO \begin{matrix} - NH_2 \\ - NH R \end{matrix} + NH_3.$$

Es sind feste Körper, löslich in Alkohol, theilweise auch leicht in Wasser, welche beim Erhitzen in Ammoniak, Cyanursäure und andere Verbindungen zerfallen. Die monosubstituirten Harnstoffe der Fettreihe geben mit Säuren krystallisirende Verbindungen.

B. Monosubstituirte Thioharnstoffe.

Eine häufig angewandte Darstellungsmethode beruht auf der Einwirkung von Ammoniak auf Senföle:

$$CS NR + NH_3 = CS \begin{matrix} - NH_2 \\ - NH R' \end{matrix}$$

ferner entstehen sie bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf einfach substituirtes Cyanamid:

$$CNNH R + H_2 S = CS \begin{matrix} - NH_2 \\ - NH R' \end{matrix}$$

desgleichen beim Erhitzen der Rhodanwasserstoffverbindungen primärer Amine:

$$R NH_2, CN SH = CS \begin{matrix} - NH_2 \\ - NH R' \end{matrix}$$

Die monosubstituirten Thioharnstoffe sind ebenso wie diejenigen der drei nachfolgenden Klassen fest, löslich in Alkohol und Wasser. Letztere Eigenschaft verschwindet mit steigendem Kohlenstoffgehalt des Alkyls, eine Erscheinung, welche bei den substituirten Sauerstoffharnstoffen ebenfalls beobachtet worden ist. Durch Metalloxyde (Quecksilberoxyd, Bleioxyd) werden sie zu einfach substituirten Cyanamiden entschwefelt, welche durch Polymerisation bald in dreifach substituirte Melamine übergehen.

II. Disubstituirte Derivate.

A. Substituirte Harnstoffe.

Für die Gewinnung der symmetrisch disubstituirten Harnstoffe hat man zwischen denjenigen Methoden zu unterscheiden, welche nur zu Körpern von der Form $CO \begin{matrix} - NH R \\ - NH R \end{matrix}$ führen und den-

jenigen, welche auch die Darstellung von Verbindungen der Form $CO \begin{matrix} -NHR \\ -NHR_1 \end{matrix}$ gestatten.

Erstere entstehen bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd, Phosgengas, auf primäre Amine neben Chlorwasserstoff nach folgender Gleichung:

$$CO\,Cl_2 + 2\,NH_2\,R = CO \begin{matrix} -NHR \\ -NHR \end{matrix} + H\,Cl,$$

desgleichen auch bei der Zersetzung der Cyansäureaether mit Wasser oder Ammoniak. Die Reaktion verläuft in zwei Phasen, indem ein Theil des Aethers zuerst in Ammoniakbase und Kohlensäure zerfällt, und erstere sich mit noch nicht zersetztem Aether zum Harnstoff verbindet:

$$CO\,NR + H_2O = NH_2\,R + CO_2$$
$$CO\,NR + NH_2\,R = CO \begin{matrix} -NHR \\ -NHR \end{matrix}.$$

Die folgenden Darstellungsmethoden führen je nachdem die der Reaktion unterworfenen Körper gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste enthalten zu Harnstoffen mit gleichen oder gemischten Alkylen. Hier ist zu nennen die wichtige Methode der Einwirkung von primären Aminen auf Isocyanate:

$$CO\,NR + R,\,NH_2 = CO \begin{matrix} -NHR \\ -NHR_1 \end{matrix}.$$

Ferner erhält man derartige Körper bei der Entschwefelung der entsprechenden disubstituirten Sulfoharnstoffe bei Gegenwart von Wasser. Als schwefelentziehendes Mittel verwendet man verschiedene Metalloxyde, wie Bleioxyd, Quecksilberoxyd, auch eine alkalische Bleilösung, sowie Alkalien:

$$CS \begin{matrix} -NHR \\ -NHR_1 \end{matrix} + Hg\,O = CO \begin{matrix} -NHR \\ -NHR_1 \end{matrix} + Hg\,S.$$

Endlich gelangt man noch in gewissen Fällen zu symmetrisch disubstituirten Harnstoffen mit gleichen oder gemischten Alkylen bei der Einwirkung von Harnstoff oder einfach substituirten Harnstoffen auf Amine:

$$CO \begin{matrix} -NH_2 \\ -NH_2 \end{matrix} + 2\,NH_2\,R = CO \begin{matrix} -NHR \\ -NHR \end{matrix} + 2\,NH_3$$

oder

$$CO \begin{matrix} -NH_2 \\ -NHR \end{matrix} + NH_2\,R_1 = CO \begin{matrix} -NHR \\ -NHR_1 \end{matrix} + NH_3.$$

R_1 bezeichnet hier wie in den folgenden Gleichungen einen von R verschiedenen einwerthigen Alkylrest.

Die unsymmetrisch disubstituirten Harnstoffe entstehen aus Cyansäure und secundären Basen:

$$CO\,NH + NH\,R_2 = CO \begin{matrix} -\,NR_2 \\ -\,NH_2 \end{matrix},$$

sowie bei der Einwirkung von Ammoniak auf disubstituirte Harnstoffchloride, von deren Gewinnung unten die Rede sein wird.

$$CO \begin{matrix} -\,Cl \\ -\,NR_2 \end{matrix} + NH_3 = CO \begin{matrix} -\,NR^2 \\ -\,NH_2 \end{matrix} + HCl.$$

Symmetrisch und unsymmetrisch disubstituirte Harnstoffe sind feste Körper, welche sich mit Säuren zu krystallisierenden Verbindungen vereinigen; diejenigen der Fettreihe verflüchtigen sich unzersetzt. Die symmetrisch substituirten Körper zerfallen beim Erhitzen mit Alkalien in ein Molekül Kohlensäure und zwei Moleküle primärer Ammoniakbase, die anderen dagegen in Kohlensäure, Ammoniak und secundäre Basen. Von den Körpern dieser letzteren Klasse sind bis jetzt nur wenige bekannt.

Volhard[1]) war der erste, welcher ein Glied dieser Reihe den unsymmetrischen Diaethylharnstoff $CO \begin{matrix} -\,N\,(C_2H_5)_2 \\ -\,NH_2 \end{matrix}$ darstellte.

Später erhielten Paternò und Spica[2]) den unsymmetrischen Dibenzylharnstoff $CO \begin{matrix} -\,(NCH_2\,C_6H_5)_2 \\ -\,NH_2 \end{matrix}$ und Michler[3]) den unsymmetrischen Diphenylharnstoff $CO \begin{matrix} -\,N\,(C_6H_5)_2 \\ -\,NH_2 \end{matrix}$, wobei diese Forscher nach den Methoden verfuhren, welche ich oben als allgemein gültige angegeben habe. Seitdem ist die Zahl dieser Körper durch die Versuche von Gebhardt[4]) und anderen noch um einige vermehrt werden.

B. Disubstituirte Thioharnstoffe.

Die symmetrisch substituirten Thioharnstoffe entstehen bei der directen Vereinigung von primären Ammoniakbasen mit Senfölen:

$$NH_2\,R + CS\,NR = CS \begin{matrix} -\,NHR \\ -\,NHR \end{matrix}.$$

---

[1]) Volhard, Ann. Chem. Pharm. 119, 360.
[2]) Paternò und Spica, Ber. 9, 81.
[3]) Michler, Ber. 9, 397.
[4]) Gebhardt, Ber. 17, 2095.

Enthalten Ammoniakbase und Senföl verschiedene Alkylreste, so erhält man die gemischten disubstituirten Thioharnstoffe.

Die Glieder der aromatischen Reihe stellt man bequem durch Erhitzen der Monamine mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung dar, indem man als schwefelwasserstoffentziehendes Mittel etwas Kalilauge zufügt:

$$2\,R\,NH_2 + CS_2 = CS\begin{matrix}-NHR\\-NHR\end{matrix} + H_2S.$$

Auch beim Erhitzen von alkylthiocarbaminsauren Monaminen lassen sich derartige Thioharnstoffe gewinnen, eine Methode, welche sich für die Darstellung von Derivaten der aromatischen- und der Fettreihe eignet.

Es sind Körper, welche durch Metalloxyde leicht entschwefelt werden, indem sie in zweifach substituirte Cyanamide übergehen. Wird die Entschwefelung bei Gegenwart von Ammoniak vorgenommen, so entstehen zweifach substituirte Guanidine, bei Gegenwart einer primären Ammoniakbase dreifach substituirte Guanidine. Werden sie mit Wasser oder verdünnten Säuren auf hohe Temperatur erhitzt, so tritt Zerfall in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und primäre Ammoniakbase ein.

Den ersten unsymmetrisch disubstituirten Thioharnstoff erhielten Paternò und Spica[1]) im Jahre 1876. Als sie Dibenzylaminchlorhydrat mit Sulfocyankalium behandelten entstand der Dibenzylthioharnstoff $CS\begin{matrix}-N(CH_2C_6H_5)_2\\-NH_2\end{matrix}$

Später gelang es auch unsymmetrisch disubstituirte Thioharnstoffe mit gemischten Kohlenwasserstoffresten darzustellen, und zwar erhielt Gebhard[2]) solche Körper bei der Einwirkung von Sulfocyansäure auf secundäre Amine.

III. Trisubstituirte Abkömmlinge.

A. Trisubstituirte Harnstoffe.

Sie werden durch Addition von secundären Basen zu Cyansäureaethern erhalten:

$$CO\,NR + NHR_2 = CO\begin{matrix}-NR_2\\-NHR'\end{matrix}$$

[1]) Paternò und Spica, Ber. 9, 82.
[2]) Gebhardt, Ber. 17, 2089—2092.

sowie bei der Einwirkung primärer Basen auf disubstituirte Harnstoffchloride:

$$CO\begin{matrix}-NR_2\\-Cl\end{matrix} + NH_2R = CO\begin{matrix}-NR_2\\-NHR\end{matrix} + HCl.$$

In beiden Fällen gelangt man natürlich zu gemischten trisubstituirten Harnstoffen, wenn die der Einwirkung unterworfenen Körper verschiedene Alkylreste enthalten.

Es sind feste, unzersetzt flüchtige Körper, welche sich nicht mehr mit Säuren verbinden.

B. Trisubstituirte Thioharnstoffe.

Grodzki[1]) war der erste, welchem es gelang, ein Glied dieser Klasse, nämlich den Triaethylthioharnstoff $CS\begin{matrix}-NHC_2H_5\\-N(C_2H_5)_2\end{matrix}$, darzustellen. Er hatte ihn bei der Behandlung von Aethylsenföl mit Diaethylamin erhalten. Auf analoge Weise wurden dann später noch einige trisubstituirte Thioharnstoffe dargestellt, so von Gebhardt[2]) der Triphenylthioharnstoff $CS\begin{matrix}-NHC_6H_5\\-N(C_6H_5)_2\end{matrix}$, sowie auch solche mit gemischten Alkylen. Immerhin ist die Kenntniss dieser Körper eine sehr beschränkte im Vergleich zu den trisubstituirten Sauerstoffharnstoffen geblieben.

IV. Tetrasubstituirte Derivate.

A. Vierfach substituirte Harnstoffe.

Alle Bemühungen vierfach substituirte Harnstoffe darzustellen blieben trotz derartiger Versuche von Hofmann und Wurtz erfolglos bis zum Jahre 1875, in welchem es Michler[3]) gelang den Tetraaethylharnstoff darzustellen, indem er Phosgen auf Diaethylamin einwirken liess. Es ergab sich aber sehr bald, dass nur secundäre Basen der Fettreihe zu tetrasubstituirten Harnstoffen beim Digeriren mit Phosgengas führen, aromatische Basen dagegen zu Chloriden unsymmetrisch disubstituirter Harnstoffe. Letztere können bei der Einwirkung von secundären Basen der Fettreihe ebenfalls entstehen, wenn die Reaction durch

[1]) Grodzky, Ber. 14, 2754.
[2]) Gebhardt, Ber. 17, 2089.
[3]) Michler, Ber. 8, 1665.

Anwendung eines Verdünnungsmittels gemässigt wird.[1]) Diese Chloride gehen jedoch leicht in tetrasubstituirte Harnstoffe beim Behandeln mit Ammoniak oder secundären Basen über.[2])

Seitdem sind noch andere tetrasubstituirte Harnstoffe dargestellt worden. Es sind die einzigen alkylirten Harnstoffe, welche dem flüssigen Aggregatzustand angehören. Mit den trisubstituirten Körpern zeigen sie die gemeinsame Eigenschaft, dass sie sich nicht mit Säuren verbinden.

B. Tetrasubstituirte Thioharnstoffe.

Die Versuche verschiedener Forscher einen völlig substituirten Thioharnstoff darzustellen, blieben ebenfalls sehr lange ohne Erfolg. So beobachtete H. Will[3]) noch 1881, dass sich ein solcher aus Schwefelkohlenstoff und Aethylanilin nicht darstellen lässt. Diese Lücke füllten dann im folgenden Jahre Bernthsen und Friese[4]) aus, indem sie aus Schwefelkohlenstoff und symmetrischen Tetraphenylguanidin den Tetraphenylthioharnstoff $CS \begin{matrix} -N(C_6H_5)_2 \\ -N(C_6H_5)_2 \end{matrix}$ erhielten.

So wichtig und interessant der Harnstoff und seine Derivate durch die vielen diesbezüglichen Forschungen geworden sind, ist nichts destoweniger seine Constitution bis heute noch nicht völlig feststehend. Die ältere Auffassung[5]), welche ihn als Amid der Kohlensäure $CO \begin{matrix} -NH_2 \\ -NH_2 \end{matrix}$ betrachtete, ist besonders in den letzten Jahrzehnten von verschiedenen Forschern[6]) angegriffen worden, welche ihn als Imidocarbaminsäure, das heisst als primäres Amid der Imidokohlensäure $C(NH) \begin{matrix} -NH_2 \\ -OH \end{matrix}$ anzusehen sich gezwungen fühlen.

Entsprechend hält Rathke[7]) den Thioharnstoff nach der Formel $C(NH) \begin{matrix} -NH_2 \\ -SH \end{matrix}$ (Imidothiocarbaminsäure) constituirt und

---

[1]) Michler und Escherich, Ber. 12, 1163.
[2]) Michler, Ber. 9, 400.
[3]) H. Will, Ber. 14, 1489.
[4]) Bernthsen und Friese, Ber. 15, 1531.
[5]) A. Claus, Jahresber, 1867, 497.
[6]) Wanklyn und Gamgee, J. Chem. Soc. 1868, 31.
[7]) Rathke, Ber. 14, 1779; L. Storch, Ber. 24, 71 (Ref.)

P. Griess[1]) glaubt zugleich eine Eintheilung der substituirten Harnstoffe in Abkömmlinge der Imidocarbaminsäure und in solche des Kohlensäurediamids, welche er Pseudoharnstoffe nennt, aufstellen zu müssen. Jedoch ist diese Auffassung noch wenig gestützt.

Während für den Harnstoff und Thioharnstoff, da die Bildungsweisen keinen sicheren Anhalt geben, die Frage der Constitution noch offen bleibt, ist diese für einige substituirte Harnstoffe mit mehr oder minder grosser Sicherheit festgestellt worden, und zwar sind hierfür Beispiele von Carbamiden sowohl, als auch von Imidocarbaminsäureaethern bekannt.[2])

So wird die von Claus, Will und anderen Forschern untersuchte Einwirkung von Haloidalkylen auf Thioharnstoffe, besonders die leichte Abspaltung von Jodwasserstoff erst verständlich, wenn man die Formel (SH) $C \begin{matrix} - NH_2 \\ = NH \end{matrix}$ als Grundlage annimmt:

1. $$H - S - C \begin{matrix} = NHR \\ - NR \end{matrix} + R^1S = \begin{matrix} RN = \\ RHN - \end{matrix} C - S \begin{matrix} - S \\ - H \\ - R^1 \end{matrix}$$

2. $$\begin{matrix} RN = \\ RHN - \end{matrix} C - S \begin{matrix} - S \\ - H \\ - R^1 \end{matrix} = \begin{matrix} RN = \\ RHN - \end{matrix} C - S - R_1 + HI,$$

und die Versuche von Will über die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Thiocarbamid lassen diesen Vorgang auch mit grosser Wahrscheinlichkeit nach dieser Gleichung verlaufen:

$$H - S - C \begin{matrix} = NR \\ - NHR \end{matrix} + CO\,Cl_2$$

$$= \begin{matrix} S - C = NR \\ C'O - N'R \end{matrix} + 2\,HCl.$$

Der von Bernthsen und Friese aus symmetrischen Tetraphenylguanidin und Schwefelkohlenstoff dargestellte Tetraphenylthioharnstoff lässt dagegen infolge seiner Darstellung und aus seinen Spaltungsproducten — er giebt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Diphenylamin, während der Körper:

$$C\,(NC_6H_5) \begin{matrix} - N\,(C_6H_5)_2 \\ - S\,C_6H_5 \end{matrix}$$

als Spaltungsproducte Phenylmercaptan und Anilin bilden müsste — erkennen, dass er nach der Formel $CS \begin{matrix} - N\,(C_6H_5)_2 \\ - N\,(C_6H_5)_2 \end{matrix}$ constituirt ist.

[1]) P. Griehs, Ber. 15, 452.

[2]) Michler, Ber. 8. 1664; 9, 710; 12, 1164; Bernthsen, Ber. 15, 564—572, 1530. Kym, Ber. 23, 1542.

II. Experimenteller Theil.

Die im vorhergehenden skizzirten Darstellungsweisen führen nicht nur zu solchen Harnstoffen, in denen der Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt ist, sondern in diesen Alkylresten selbst können wiederum Wasserstoffatome durch andere Atome oder Radicale ersetzt sein. Als Beispiele dieser Art seien die Hydantoïnsäure, der carboxylierte Methylharnstoff, ferner die Brom- und Nitrophenylharnstoffe und deren geschwefelte Homologe erwähnt. Noch nicht dargestellt waren bisher die sulfurirten Harnstoffe, aus welchem Grunde ich auf Veranlassung des Herrn Privatdocent Dr. W. Marckwald diese Körper zu erhalten versuchte. Da im Verlauf dieser Untersuchung J. Ville[1]) einen derartigen Körper, nämlich die Diphenylharnstoffmonosulfosäure, dargestellt durch Erhitzen von Harnstoff mit Sulfanilsäure auf 125°, beschrieb, so habe ich denjenigen Theil meiner ursprünglichen Aufgabe, welcher die Monosulfosäuren der Sauerstoffharnstoffe umfasste, fallen gelassen, um das Arbeitsgebiet dieses Forschers nicht zu berühren.

Da die Amidosulfonsäuren der Fettreihe sehr schwer zu erhalten sind, so verwendete ich nur einige leichter zugängliche Säuren der aromatischen Reihe.

Während die primären Amine in der Regel mit Senfölen schon in der Kälte mit grosser Heftigkeit in Reaction treten, zeigen die Amidocarbon- und Amidosulfonsäuren ein völlig abweichendes Verhalten. Man kann zum Beispiel, wie die Beobachtungen ergeben haben, eine alkoholische Lösung der Senföle mit Glycocoll- oder Sulfanilsäure längere Zeit im Sieden erhalten, ohne eine einigermassen nennenswerthe Reaction constatieren zu können. Den Grund dieser Erscheinung erkannte nun W. Marckwald[2]) in einer inneren Salzbildung dieser Säuren $R-CH\begin{matrix}-NH_3-\\-CO-\end{matrix}O$, beziehungsweise $R\begin{matrix}-NH_3-\\-SO_2-\end{matrix}O$, was seine Bestätigung fand, als diese Körper in alkalischer Lösung, in welcher sie in Form der Alkalisalze $(R-CH(NH_2)_2)-CO\,OM$, resp. $(R-NH_2)\,SO_3\,M$ enthalten sein mussten, leicht und glatt auf die Senföle einwirkten.

---

[1]) J. Ville, Berichte 24, 555 (Ref.)

[2]) W. Marckwald, Berichte 24, 3279.

Es war daher im wesentlichen meine Aufgabe die geeigneten Methoden, welche zur Bildung von Harnstoffen aus primären Aminen führen, auf die Amidosulfosäuren so anzuwenden, dass die Reaction in alkalischer Lösung vor sich ging.

Einer Beschreibung der von mir dargestellten Sulfonsäuren des Harnstoffs und Thioharnstoffs mögen einige Bemerkungen über das Ausgangsmaterial vorausgeschickt werden.

Von den vier angewendeten Amidosulfonsäuren bezog ich die Sulfanilsäure in vorzüglicher Qualität aus der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum; o-Toluidin-m-Sulfonsäure, p-Toluidin-m-Sulfonsäure und m-Xylidinsulfosäure stellte ich dar nach den Angaben von Neville und Winther[1]) durch Erhitzen der entsprechenden Aminbase mit concentrirter, resp. rauchender Schwefelsäure. Ich erhielt dieselben nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser und vorhergehendem Entfärben mit Thierkohle in schönen Krystallen von reiner Beschaffenheit.

Phenylsenföl bezog ich aus der genannten Fabrik, das Xylidinsenföl, sowie die für die Darstellung der Sulfonsäuren angewendeten Amine verdanke ich der Güte des Herrn Privatdocent Dr. Marckwald.

I. Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amidosulfosäuren.

s-Diphenylthioharnstoffdisulfosäure.

$$CS \begin{matrix} -NH\,C_6H_4\,SO_3H \\ -NH\,C_6H_4\,SO_3H \end{matrix} + H_2O$$

Die bekannte Methode aromatische Schwefelharnstoffe beim Erhitzen von Aminbase mit Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Alkali zu erhalten:

$$2\,RNH_2 + CS_2 = CS \begin{matrix} -NH_2 \\ -NHR \end{matrix} + H_2S,$$

brachte ich für die Darstellung der Sulfonsäuren derartiger Körper mit Erfolg in Anwendung. Allerdings ist infolge der Schwerlöslichkeit des Kalisalzes in Alkohol die Ausbeute bei weitem nicht so günstig, als bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine Aminbase, und ich musste ausserdem viel länger erhitzen,

[1]) Neville und Winther, Berichte 13, 1941—1947.

in der Regel 10—12 Stunden. Ich verfuhr dabei folgendermassen: Die Lösung von Sulfanilsäure in concentrirter Kalilauge wurde mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff und Alkohol versetzt und am Rückflusskühler auf dem Wasserbade im Sieden gehalten bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff, welcher während der Reaction deutlich wahrzunehmen war, merklich nachgelassen hatte. Dieser Zeitpunkt trat nach etwa 10stündigem Kochen ein.

Das Mengeverhältnis wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2\,C_6H_4\,NH_2\,SO_3\,H + 3\,CS_2 + 2\,C_2H_5\,OH + 4\,KOH$$
$$= CS\begin{matrix}-NH\,C_6H_4\,SO_3\,K\\-NH\,C_6H_4\,SO_3\,K\end{matrix} + 2\,CSOC_2\,H_5\,SK + 4\,H_2O + H_2S.$$

Nach dem Verjagen des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs und Alkohols hinterblieb eine gelbe, feste Masse, welche in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und im Sieden gehalten wurde, bis alle Xanthogensäure völlig zerstört war.

Zur Reinigung wurde die filtrirte und mit Ammoniak neutralisirte Lösung mittelst Chlorbarium in das in Wasser schwer lösliche Barytsalz übergeführt. Letzteres mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt führte zu der nach einmaligem Umkrystallisiren reinen Säure.

Diphenylthioharnstoffdisulfosäure bildet weisse, in Wasser mässig, in Alkohol schwer lösliche Krystalle; sie enthalten ein Molekül Wasser, welches beim Trocknen bei 110—120° entwich.

1.1860 gr. Substanz verloren 0,0538 gr. Krystallwasser.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 18 = 4{,}43\%$	4,53%.

Die Analysen der wie oben angegeben getrockneten Substanz ergaben folgendes Resultat:

I. 0,2445 gr. Substanz gaben 0,3639 gr. Kohlensäure und 0,0739 gr. Wasser.

II. 0,2086 gr. Substanz gaben 0,3793 gr. Bariumsulfat.

III. 0,3064 gr. Substanz gaben 19,4 ccm. Stickstoff bei 16° und 770,8 mm. Druck.

Theorie:		Versuche:		
		I.	II.	III.
$C_{13} = 156 = 40{,}21\%$		40,57%	—	—
$H_{12} = 12 = 3{,}09$ „		3,35 „	—	—
$S_3 = 96 = 24{,}74$ „		—	24,92%	—
$N_2 = 28 = 7{,}22$ „		—	—	7,51%
$O_6 = 96 = 24{,}74$ „		—	—	—
388	100,00%			

Erhitzt man eine Lösung der Säure mit einer ammoniakalischen Silberlösung, so tritt nur eine sehr schwache Bräunung ein, jedoch keine bemerkbare Schwefelsilberabscheidung, ebenso wirkt Quecksilberoxyd gar nicht oder nur sehr langsam, durch heisse concentrirte Salpetersäure wird dagegen Schwefelsäure gebildet.

Der Körper zeigt also die interessante Eigenschaft sich sehr schwer oder gar nicht entschwefeln zu lassen, welche bisher nur bei verhältnismässig wenigen Thioharnstoffen wahrgenommen worden ist. Da nach der Darlegung von W. Weith der Entschwefelungsvorgang auf einer Entziehung von Schwefelwasserstoff beruhen soll, so kann er natürlich nicht eintreten, wenn zur Abspaltung des letzteren keine Amidwasserstoffatome mehr verfügbar sind, das heisst nicht bei den tetrasubstituirten Thioharnstoffen und wahrscheinlich aus diesem Grunde auch nicht bei entsprechenden dreifach substituirten Körpern. Seitdem hat man aber gefunden, dass sich auch einige andere Thioharnstoffe ebenfalls nicht entschwefeln lassen. So beobachtete A. Dixon,[1]) dass sich Piperidylbenzoylthioharnstoff weder durch ammoniakalische Silberlösung noch durch Bleilösung entschwefeln lässt und stellt zugleich die Nichtentschwefelung durch letzteres Reagenz als Regel auf, für alle zweifach und symmetrisch substituirten Thioharnstoffe, wenn beide substituirende Radicale der aliphatischen Reihe angehören.

Salze d. Diphenylthioharnstoffdisulfosäure.

Bariumsalz $CS(NHC_6H_4SO_3)_2Ba + H_2O$.

Es bildet weisse, undeutliche, in Wasser schwer lösliche Krystalle, welche beim Trocknen bei 120—130° ein Molekül Wasser verlieren.

I. Krystallwasserbestimmung:

0,5144 gr. Substanz verloren 0,0154 gr. Wasser.

II. Bariumbestimmung:

0,2569 gr. Substanz gaben 0,1139 gr. Bariumsulfat.

Theorie:	Versuche:
$H_2O = 18 = 3{,}32\%$	3,00%
$Ba = 137 = 26{,}19\%$	26,06%

[1]) A. Dixon, Chem. Soc. 1889 I 618—27; Ber. 23, Ref. 750.

Löslichkeitsbestimmung:

15,5970 gr. Lösung des Salzes in Wasser von 17,5° enthielten 0,0580 gr. Substanz, entsprechend 3,719 gr. Substanz in einem Liter.

Ammoniumsalz $CS(NH\,C_6H_4\,SO_3\,NH_4)_2$. Raucht man eine Lösung der Säure mit Ammoniak ab, so erhält man das Salz in weissen, in Wasser leicht löslichen Krystallen. Dasselbe wurde zur Darstellung einiger unten beschriebener Salze von Schwermetallen benutzt.

Natriumsalz $CS(NH\,C_6H_4\,SO_3\,Na)_2 + 4\,H_2O$.

Das Natriumsalz wird durch Neutralisation der Säure mit Natronlauge durch Concentriren der Lösung in weissen, sehr kleinen Krystallen erhalten, welche leicht in Wasser löslich sind. Diese beiden Salze sind ebenso wie das später zu besprechende Kaliumsalz auch in Alkohol, wenn gleich schwer löslich.

I. Krystallwasserbestimmung des Natriumsalzes.

1. 0,7327 gr. Substanz verloren 0,1040 gr. Wasser.
2. 0,4744 gr. Substanz verloren 0,0652 gr. Wasser.

II. Natriumbestimmung.

1. 0,3306 gr. Substanz gaben 0,1112 gr. Natriumsulfat.
2. 0,2092 gr. Substanz gaben 0,0700 gr. Natriumsulfat.

	Theorie:	Versuche: 1.	2.
I.	$4\,H_2O = 72 = 14{,}22\%$	14,19%	13,74%
II.	$Na_2 = 46 = 10{,}64$ „	10,94 „	10,72 „

Kupfersalz $CS(NH\,C_6H_4\,SO_3)_2\,Cu$.

Das Kupfersalz wurde durch Versetzen einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfervitriollösung erhalten. Es krystallisirt in grüngelben, zusammengewachsenen Blättchen, welche auch in heissem Wasser schwer löslich sind.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,5086 gr. Substanz gaben 0,0918 gr. Kupfersulfür.

Berechnet:	Gefunden:
$Cu = 63 = 14{,}03\%$	14,39%

Silbersalz $CS(NH\,C_6H_4\,SO_3\,Ag)_2$.

Das Silbersalz, durch doppelte Umsetzung zwischen dem Ammoniumsalz und Silbernitrat erhalten, ist in Wasser schwer löslich und setzt sich als weisser, krystallinischer Niederschlag ab, der sich in Ammoniak leicht auflöst.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2542 gr. Substanz gaben 0,0919 gr. Silber.

Berechnet:	Gefunden:
$Ag_2 = 216 = 35{,}88\%$	$36{,}15\%$.

Das Kaliumsalz ist weiss und äusserst leicht in Wasser löslich; das Nickelsalz krystallisirt in schönen grünen, in Wasser mässig löslichen Krystallen. Das Bleisalz ist amorph, weiss und sehr schwer in Wasser löslich. Das Eisenoxydulsalz bildet grüne, schwer lösliche Flocken.

Um mich von der Allgemeingültigkeit der im vorhergehenden beschriebenen Reaktion zu überführen, stellte ich die entsprechende Säure der Tolylreihe dar.

s-Di-o-Tolylthioharnstoffdisulfosäure.

$$CS \begin{matrix} -NH\,C_7H_6\,SO_3\,H \\ -NH\,C_7H_6\,SO_3\,H \end{matrix} + H_2O$$

In die berechnete Menge starker Kalilauge wurde o-Toluidin-m-Sulfosäure $C_6H_3 . \overset{2}{N}H_2 . \overset{1}{C}H_3\ \overset{5}{S}O_3H$ eingetragen und die Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff und Alkohol versetzt. Nachdem die Masse circa 12 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler im Sieden gehalten war, hatte die Schwefelwasserstoffentwicklung nachgelassen und wurde daher die Operation als beendigt angesehen.

Ein Theil des gebildeten Kaliumsalzes krystallisirte schon in der Hitze aus, die grössere Menge schied sich jedoch aus dem erkalteten Alkohol aus.

Nachdem der überschüssige Schwefelkohlenstoff und Alkohol abdestillirt, wurde die hinterbleibende, feste, gelbe Substanz in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und im Sieden gehalten bis der Geruch nach Xanthogensäure völlig verschwunden war. Die filtrirte und mit Ammoniak neutralisirte Lösung wurde darauf mit Baryumchloridlösung versetzt, wobei das schwerlösliche Barytsalz der gesuchten Säure ausfiel.

Die Reaktion war nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\,C_7H_6\,NH_2\,SO_3\,H + 3\,CS_2 + 2\,C_2H_5\,OH + 4\,KOH$$
$$= CS \begin{matrix} -NHC_7\,H_6\,SO_3\,K \\ -NHC_7\,H_6\,SO_3\,K \end{matrix} + 2\,CSOC_2\,H_5\,SK + 4\,H_2O + H_2S.$$

Das Bariumsalz wurde mit der berechneten Menge Schwefel-

säure versetzt und ergab nun die freie Säure nach einmaligem Umkrystallisiren von reiner Beschaffenheit.

Di-o-Tolylthioharnstoffdisulfosäure krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in schönen, weissen Nadeln, welche in Wasser leicht und fast unlöslich in Alkohol sind. Die Säure zeigt eine bedeutend grössere Wasserlöslichkeit als die Diphenylthioharnstoffdisulfosäure.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1672 gr. Substanz gaben 0,2665 gr. Kohlensäure und 0,0638 gr. Wasser.

II. 0,1844 gr. Substanz gaben 0,3145 gr. Bariumsulfat.

III. 0,4340 gr. Substanz gaben bei 19° und 754 mm. Druck 26,8 ccm. Stickstoff.

	Theorie:		Versuche:		
			I.	II.	III.
C_{15} =	180 =	43,27% =	43,45%	—	—
H_{16} =	16 =	3,84 „ =	4,23 „	—	—
S_3 =	96 =	23,08 „ =	—	23,40%	—
N_2 =	28 =	6,73 „ =	—	—	7,07%
O_6 =	96 =	23,08 „ =	—	—	—
	416	100,00%			

Krystallwasserbestimmung:

0,6522 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 100 · 110° 0,0295 gr. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 18 = 4,15%	4,52%.

Salze der Di-o-Tolylthioharnstoffdisulfosäure.

Das Bariumsalz $CS(NH\,C_7H_6\,SO_3)_2\,Ba$ bildet sehr kleine, weisse Krystalle, welche in heissem Wasser und heisser Salzsäure fast unlöslich sind.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,4965 gr. Substanz gaben 0,2114 gr. Bariumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 137 = 24,86%	25,03%.

Das Silbersalz $CS(NHC_7\,H_6\,SO_3\,Ag)_2$ ist weiss, in Wasser schwer, in Ammoniak leicht löslich und schwärzt sich am Licht. Es wurde durch Versetzen der Lösung des Ammoniumsalzes mit der berechneten Menge Silbernitratlösung erhalten.

Durch die Analyse wurde folgendes Resultat erzielt:

0,2517 gr. Substanz gaben 0,0865 gr. metallisches Silber.

Berechnet:	Gefunden:
$Ag_2 = 216 = 34{,}28\%$	$34{,}36\%$.

Di-o-Tolylthioharnstoffdisulfosaures Ammonium ist ein weisses, in Wasser leicht lösliches Salz.

Kalium- und Natriumsalz gaben weisse Krystalle, welche in Wasser leicht löslich sind, sie wurden durch Neutralisation der Säure mit Kali- resp. Natronlauge erhalten.

Das Kupfersalz ist grün und in Wasser schwer löslich, letztere Eigenschaft zeigt auch das weissgefärbte Bleisalz.

II. Einwirkung von Senfölen auf Amidosulfonsäuren.

Wie ich in der Einleitung angegeben habe, wirken die primären Amine auf Senföle nach der folgenden Gleichung:

$$NH_2\,R + CSNR_1 = CS\begin{matrix}-NHR\\-NHR_1\end{matrix}.$$

Man konnte daher erwarten, dass die Senföle mit den Amidosulfonsäuren ebenfalls Additionsproducte ergeben würden:

$$RNH_2\,SO_3\,H + CSNR = CS\begin{matrix}-NHR\\-NH\,(R\,SO_3\,H)\end{matrix},$$

es verlief jedoch die Reaktion in ganz anderer Weise, wie ich unten angeben werde.

Eine ganz concentrirte Lösung von sulfanilsaurem Natrium wurde mit der berechneten Menge Phenylsenföl in alkoholischer Lösung versetzt, die Masse etwa 4—5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler im Sieden gehalten und darauf der Alkohol abdestilliert. Während der Operation war ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrzunehmen. Es hinterblieb ein gelblich gefärbter Krystallbrei, welcher beim Kochen nur theilweise in Lösung ging. Der ungelöste Theil wurde von siedendem Alkohol aufgenommen, aus welchem er in glänzenden Blättchen auskrystallisirte. Der Körper schmolz scharf bei 154°. In Folge seiner Eigenschaften lag die Vermuthung nahe, dass es Diphenylthioharnstoff sei, was durch die Elementaranalyse bestätigt wurde:

0,1492 gr. Substanz gaben 0,3760 gr. Kohlensäure und 0,0723 gr. Wasser.

Theorie:	Versuche:
$C_{13} = 156 = 68{,}42\%$	68,77%
$H_{12} = 12 = 5{,}26$ „	5,38 „ .

Nach dem Einengen des in Wasser gelösten Theils schieden sich weisse Krystalle aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren zur Analyse tauglich waren. Hatte schon die Bildung von Diphenylthioharnstoff die Erwartung, dass eine Monosulfosäure entstanden sei, sehr erschüttert, so wurde sie durch die Analyse des Natriumsalzes und der Elementaranalyse der Säure völlig widerlegt, und es ergab sich das interessante Resultat, dass sich auch in diesem Falle die Diphenylthioharnstoffdisulfosäure gebildet hatte, gemäss folgender Gleichung:

$$2\,CSN\,C_6H_5 + 2\,C_6H_4\,NH_2\,SO_3\,Na = CS\,(NHC_6H_4\,SO_3\,Na)_2 + CS\,(NHC_6H_5)_2.$$

Für die Reindarstellung der Säure wurde das Natriumsalz in das Barytsalz überführt und dieses auf die übliche Weise zersetzt. Dieselbe zeigte dieselben Eigenschaften, wie die Diphenylthioharnstoffdisulfosäure, ebenso verhielten sich die Salze auch ganz gleich. Um völlig sicher zu gehen machte ich die folgenden Analysen:

I. Analyse des Natriumsalzes.

0,3670 gr. Substanz gaben 0,1192 gr. Natriumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
$Na_2 = 46 = 10{,}64\%$	10,50%.

II. Analyse des Bariumsalzes.

0,4176 gr. Substanz gaben 0,1875 gr. Bariumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
$Ba = 137 = 26{,}19\%$	26,38%.

III. Schwefelbestimmung der Säure.

0,1705 gr. Substanz gaben 0,3069 gr. Bariumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
$S_3 = 96 = 24{,}74\%$	24,70%.

Um mich zu überzeugen, dass die Reaction bei Anwendung anderer Senföle analog verläuft, erhitzte ich eine concentrirte wässrige Lösung von sulfanilsaurem Natrium mit der berechneten Menge in Alkohol gelösten Xylylsenföls etwa 5 Stunden auf dem Wasserbade.

Die nach dem Abdunsten des Alkohols feste, weisse Masse wurde mit Wasser versetzt und kurze Zeit im Sieden gehalten.

In Lösung ging diphenylthioharnstoffdisulfosaures Natrium. Da es noch durch Spuren von Schwefel verunreinigt war, wurde es mit Aether durchgeschüttelt, und nachdem es von letzterem getrennt war, mit Chlorbarium in das Barytsalz übergeführt.

Die Analyse liess erkennen, dass die Reaction in demselben Sinne verlaufen war:

0,3227 gr. Substanz gaben 0,1447 gr. Bariumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
$Ba = 137 = 26{,}19\%$	$26{,}36\%$.

Die durch Zersetzung des Bariumsalzes mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure erhaltene Säure wurde in allen ihren Eigenschaften als übereinstimmend mit der Diphenylthioharnstoffdisulfosäure erkannt.

Der in Wasser unlösliche Theil wurde von heissem Alkohol aufgenommen, welcher beim Erkalten weisse Blättchen ausschied, die bei 152° schmolzen. Es lag mithin Dixylylthioharnstoff vor.

III. Einwirkung von Rhodanammonium auf Amidosulfosäuren.

Da es mir nicht gelungen war die Diphenylthioharnstoffmonosulfosäure zu bekommen, so versuchte ich nun die Monophenylthioharnstoffmonosulfosäure zu erhalten, und zwar durch Einwirken von Rhodanammonium auf Sulfanilsäure, indem ich vermuthete, dass die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen werde:

$$C_6H_4NH_2SO_3H + CSN(NH_4) = CS\begin{matrix}-NHC_6H_4SO_3H \\ -NH_2\end{matrix} + NH_3.$$

Eine wässrige Lösung von Sulfanilsäure wurde mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Rhodanammonium am Rückflusskühler im Sieden gehalten. Da, wegen der geringen Wasserlöslichkeit der Sulfanilsäure, nur in verdünnter Lösung gearbeitet werden konnte, um allzustarkem Stossen vorzubeugen, wurde dieselbe allmählig eingetragen. Erst nach circa 25stündigem Sieden war die Umwandlung so weit vorgeschritten, dass aus einer mässig concentrirten Lösung in der Kälte keine Krystalle von Sulfanilsäure mehr ausgeschieden wurden. Im Laufe der Reaction hatte sich die wasserhelle, klare Lösung dunkel gefärbt und war trübe geworden.

Ein Geruch von Ammoniak wurde nicht wahrgenommen.

Da die filtrirte Lösung, welche die Säure als Ammoniaksalz enthielt, bei einer Probe auf dem Uhrglas mit Chlorbariumlösung einen starken Niederschlag gab, so führte ich alles in das Barytsalz über. Dasselbe ist weiss, in Wasser schwer löslich und gab bei der Analyse das überraschende Resultat, dass auch in diesem Falle Diphenylthioharnstoffdisulfosäure entstanden war:

0,3875 gr. Substanz gaben 0,1734 gr. Bariumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
$Ba = 137 = 26{,}19\%$	$26{,}30\%$.

Die durch Zersetzen des Barytsalzes erhaltene freie Säure, sowie einige dargestellte Salze, liessen keinen Zweifel, dass die Reaction wider Erwarten im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen war:

$$2\,C_6H_4NH_2SO_3H + 2\,CSN(NH_4) = CS(NHC_6H_4NH_4)_2 + CS(NH_2)_2.$$

Das Vorhandensein von Thioharnstoff constatirte ich durch Versetzen der Mutterlauge mit ammoniakalischer Silberlösung, welche in der Hitze einen äusserst starken Niederschlag von Schwefelsilber hervorrief, eine Eigenschaft, welche die Säure, wie schon erwähnt, nicht besitzt.

Da es von Interesse war, auch in diesem Fall in den homologen Reihen einen gleichen Verlauf der Reaction zu constatiren, arbeitete ich in dieser Richtung weiter, wobei ich zu den beiden folgenden Säuren gelangte.

Di-p-Tolylthioharnstoffdisulfosäure.

$$CS\begin{matrix}-NHC_7H_6SO_3H\\-NHC_7H_6SO_3H\end{matrix} + H_2O.$$

p-Toluidin-m-Sulfosäure $C_6H_3\,.\,\overset{4}{N}H_2\,.\,\overset{1}{C}H_3\,.\,\overset{3}{S}O_3H$ wurde mit der berechneten Menge, nebst einem kleinen Ueberschuss an Rhodanammonium circa 20 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Die Anfangs klare Lösung trübte sich allmählig, indem sie sich dunkel färbte. Ein Geruch nach Ammoniak war wieder nicht wahrzunehmen.

Die Reaction verlief in analoger Weise nach folgender Gleichung:

$$2\,C_7H_6NH_2SO_3H + 2\,CSN(NH_4) = CS\begin{matrix}-NHC_7H_6SO_3NH_4\\-NHC_7H_6SO_3NH_4\end{matrix} + CS(NH_2)_2.$$

Von einer Ueberführung des leicht löslichen Ammoniumsalzes in das Barytsalz wurde Abstand genommen, da dieses auch in Wasser ziemlich löslich ist, und deshalb mittelst Salzsäure gleich die freie Säure dargestellt.

Di-p-Tolylthioharnstoffdisulfosäure wird von kaltem Wasser mässig, von heissem leichter aufgenommen und bildet weisse Krystalle, welche in Alkohol unlöslich sind.

Krystallwasserbestimmung:

0,7067 gr. Substanz verloren 0,0329 gr. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 18 = 4{,}14\%$	$4{,}65\%$.

Die Analysenresultate waren folgende:

I. 0,1852 gr. Substanz gaben 0,2950 gr. Kohlensäure und 0,0680 gr. Wasser.

II. 0,2431 gr. Substanz gaben 0,4025 gr. Bariumsulfat.

III. 0,3269 gr. Substanz gaben 20,1 ccm. Stickstoff bei 18° und 757 mm. Druck.

Theorie:		Versuche:		
		I.	II.	III.
$C_{15} = 180 = 43{,}27\%$		$43{,}44\%$	—	—
$H_{16} = 16 = 3{,}85$ „		$4{,}08$ „	—	—
$S_3 = 96 = 23{,}08$ „		—	$22{,}73\%$	—
$N_2 = 28 = 6{,}73$ „		—	—	$7{,}10\%$
$O_6 = 96 = 23{,}08$ „		—	—	—
416	100.00%.			

Salze der Di-p-Tolylthioharnstoffdisulfosäure.

Eine wässrige Lösung der Säure wurde mit Ammoniak versetzt und der Ueberschuss an letzterem verdunstet. Das so erhaltene Ammoniumsalz ist weiss und in Wasser leicht löslich. Aus demselben wurden die Salze der Schwermetalle erhalten.

Das Kupfersalz $CS(NHC_7H_6SO_3)_2Cu$, erhalten durch Versetzen einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfat, bildet grüne, sehr kleine Krystalle, welche kein Krystallwasser enthalten. Es ist in Wasser schwer, leichter in Säuren, und sehr leicht in Ammoniak löslich.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,3885 gr. Substanz gaben 0,0660 gr. Kupfersulfür.

Berechnet:	Gefunden:
$Cu = 63 = 13{,}20\%$	$13{,}54\%$.

Das Silbersalz $CS(NHC_7H_6SO_3Ag)_2$ ist weiss und schwärzt sich am Licht, es ist leicht löslich in Ammoniak, schwer dagegen in Wasser. Es wurde dargestellt durch doppelte Umsetzung zwischen dem Ammoniaksalz und Silbernitrat.

Durch die Analyse erzielte ich nachfolgendes Resultat:

0,2109 gr. Substanz gaben 0,0729 gr. Silber.

Berechnet:	Gefunden:
$Ag_2 = 216 = 34{,}29\%$	$34{,}56\%$.

Die Alkalisalze, erhalten durch Neutralisation der freien Säure mit Kali- resp. Natronhydrat, bilden weisse Krystalle, welche in Wasser leicht löslich sind. Das Bariumsalz ist weiss und mässig in Wasser löslich.

s-Di-m-Xylylthioharnstoffdisulfosäure.

$$CS\begin{matrix}-NHC_8H_8SO_3H\\-NHC_8H_8SO_3H\end{matrix}$$

m-Xylidinsulfosäure $C_6H_2\overset{4}{NH_2}(\overset{1,3}{CH_3})_2\overset{6}{SO_3}H$ wurde mit der äquivalenten Menge Rhodanammonium nebst einem kleinen Ueberschuss an letzterem in wässriger Lösung 30—40 Stunden am Rückflusskühler im Sieden gehalten.

Wegen der überaus grossen Schwerlöslichkeit der m-Xylidinsulfosäure ist es von Nöthen in ziemlich verdünnter Lösung zu arbeiten, wodurch die Operation sehr verlangsamt wird.

Enthält die trübe und dunkel gefärbte Lösung nur noch Ammoniaksalz, so versetzt man sie mit Salzsäure, wodurch eine reichliche Krystallausscheidung erfolgt.

Di-m-Xylylthioharnstoffdisulfosäure krystallisirt in kleinen, flachen, farblosen Würfeln, welche in Wasser schwer, in Alkohol nicht löslich sind.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

I. 0,1625 gr. Substanz gaben 0,2760 gr. Kohlensäure und 0,0720 gr. Wasser.

II. 0,2140 gr. Substanz gaben 0,3334 gr. Bariumsulfat.

III. 0,3294 gr. Substanz gaben 18,8 ccm. Stickstoff bei 14^0 und 757 mm. Druck.

Theorie:		Versuche:		
		I.	II.	III.
C_{17} = 204 = 45,95%		46,25%	—	—
H_{20} = 20 = 4,50 „		4,92 „	—	—
S_3 = 96 = 21,62 „		—	21,38%	—
N_2 = 28 = 6,31 „		—	—	6,72%
O_6 = 96 = 21,62 „		—	—	—
444	100,00%.			

Salze der Di-m-Xylylthioharnstoffdisulfosäure.

Die Salze der Alkalien krystallisiren gut, sind weiss und in Wasser leicht löslich. Sie wurden durch Neutralisation der Säure mit Natron- resp. Kalilauge erhalten. Die übrigen Salze wurden wieder durch doppelte Umsetzung des Ammoniumsalzes mit Salzen der Schwermetalle dargestellt. Das Ammoniumsalz zeigt dieselben Eigenschaften wie die Alkalisalze in Hinsicht auf Löslichkeit und Farbe.

Das Bariumsalz ist weiss und mässig in Wasser löslich.

Das Kupfersalz $CS(NHC_8H_8SO_3)_2Cu$ ist grün und schwer in Wasser löslich.

Die Analyse desselben gab folgendes Resultat:

0,4290 gr. Substanz gaben 0,0688 gr. Kupfersulfur.

Theorie:	Versuche:
Cu = 63 = 12,47%	12,78%.

Das Silbersalz $CS(NHC_8H_8SO_3Ag)_2$ bildet weisse, mikroskopisch kleine Krystalle, welche in Wasser schwer und leicht in Ammoniak löslich sind.

Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

0,1929 gr. Substanz gaben 0,0639 gr. metallisches Silber.

Berechnet:	Gefunden:
Ag_2 = 216 = 32,82%	33,12%.

IV. Einwirkung von Phosgengas auf Amidosulfosäuren.

s-Diphenylharnstoffdisulfosäure.

$$CO\begin{matrix}-NHC_6H_4SO_3H\\-NHC_6H_4SO_3H\end{matrix} + {}^1/_2\,H_2O.$$

Wie W. Marckwald[1]) gezeigt hat, lassen sich mit Phosgen in Benzollösung leicht aromatische Basen in wässriger Lösung in Reaction bringen, wenn man sie mit einem beliebigen Ueberschuss an Alkali zur Bindung der entstehenden Salzsäure versetzt. Da die Gesammtmasse der Base in Harnstoff übergeht, während bei der directen Einwirkung von Phosgengas auf dieselbe, die Hälfte als salzsaures Salz verloren geht, ist die Ausbeute sehr gut, in der Regel quantitativ. Dass die Methode auch für die Darstellung von Harnstoffsulfonsäureu mit Vortheil zu verwenden ist, wurde von mir erwiesen, indem es mir gelang die nachfolgenden Säuren bequem auf diese Weise darzustellen. Da ich mit den Alkalisalzen von Amidosulfonsäuren zu operiren hatte, konnte in den vorliegenden Fällen nur in wässriger alkalischer Lösung gearbeitet werden.

Sulfanilsäure wurde in wässriger Kalilauge gelöst und allmählich mit dem doppelten der Theorie an Phosgengas (Lösung in Toluol) unter tüchtigem Schütteln und Abkühlen, der sich etwas erwärmenden Masse, versetzt. Zugleich giebt man von Zeit zu Zeit die für die Abstumpfung der sauren Reaction des Phosgengases nöthige Menge Kalilauge zu, um nicht von Anfang an in einer stark alkalischen Lösung zu arbeiten.

Einen grossen Ueberschuss an Phosgen muss man anwenden, weil sonst nicht die ganze Menge an Sulfanilsäure umgewandelt wird.

Die Ausbeute ist unter den oben angewendeten Umständen eine sehr gute, fast quantitativ. Gegen Ende der Reaction ist der grösste Theil des diphenylharnstoffdisulfosauren Kaliums am Boden ausgeschieden, da dasselbe in Salzlösung schwer löslich ist.

Die Reaction verläuft nach dieser Gleichung:

$$2\,C_6H_4NH_2SO_3H + COCl_2 + 4\,KOH$$
$$= CO\begin{matrix}-NHC_6H_4SO_3K\\-NHC_6H_4SO_3K\end{matrix} + 2\,KCl + 4\,H_2O.$$

Nachdem das Toluol weggedampft ist, filtrirt man die heisse Lösung von einer kleinen Menge sich ausscheidender Verunreinigungen ab, säuert mit Essigsäure an und versetzt die Lösung mit Chlorbarium, wodurch ein starker Niederschlag entsteht.

Mittelst der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure wurde aus diesem Salz die freie Säure erhalten. Dieselbe

---

[1]) W. Marckwald, Ber. 23, 3207.

krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in weissen Schüppchen, die in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich sind.

Krystallwasserbestimmung:

0,3840 gr. Substanz verloren beim Trocknen auf 100—110° 0,0092 gr. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
$\frac{1}{2} H_2O = 9 = 2{,}33\%$	2,40%.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2340 gr. Substanz gaben 0,3605 gr. Kohlensäure und 0,0770 gr. Wasser.

II. 0,3125 gr. Substanz gaben 0,3871 gr. Bariumsulfat.

III. 0,3536 gr. Substanz gaben 23,6 ccm. Stickstoff bei 19° und 749 mm. Druck.

Theorie:	Versuche:		
	I.	II.	III.
$C_{13} = 156 = 41{,}93\%$	42,01%	—	—
$H_{12} = 12 = 3{,}23$ „	3,65 „	—	—
$S_2 = 64 = 17{,}20$ „	—	17,01%	—
$N_2 = 28 = 7{,}53$ „	—	—	7,59%
$O_7 = 112 = 30{,}11$ „	—	—	—
$372 = 100{,}00\%$.			

Salze der Diphenylharnstoffdisulfosäure.

Das Kaliumsalz $CO(NHC_6H_4SO_3K)_2$ krystallisirt in seidenartigen, sternförmig angeordneten Spiessen, welche in Wasser leicht löslich sind.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,3291 gr. Substanz gaben 0,1293 gr. Kaliumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
$K_2 = 78 = 17{,}41\%$	17,71%.

Das Bariumsalz $CO(NHC_6H_4SO_3)_2Ba$ bildet kleine, weisse Krystalle, welche in heissem Wasser und heisser Salzsäure schwer löslich sind.

Krystallwasserbestimmung:

0,9598 gr. Substanz verloren 0,0391 gr. Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 18 = 3{,}43\%$	4,07%.

Die Analyse führte zu folgendem Resultat:

0,4331 gr. Substanz gaben 0,1965 gr. Bariumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
Ba = 137 = 27,02%	26,66%.

Die Salze der Schwermetalle wurden wieder aus dem Ammoniumsalz dargestellt. Letzteres bildet weisse, leicht in Wasser lösliche Krystalle. Natrium- und Bleisalz sind weiss und leicht in Wasser löslich. Das Kupfersalz bildet hellgrüne, mässig in Wasser lösliche Krystalle.

s-Di-o-Tolylharnstoffdisulfosäure.

$$CO \begin{matrix} -NHC_7H_6SO_3H \\ -NHC_7H_6SO_3H \end{matrix}$$

Um diesen Körper zu erhalten wurde genau so verfahren, wie bei der Darstellung der im vorhergehenden besprochenen Säure, das heisst es wurde o-Toluidin-m-Sulfosäure $C_6H_3\overset{2}{NH_2}.\overset{1}{CH_3}.\overset{5}{SO_3H}$ in der berechneten Menge wässriger Kalilauge gelöst und unter Schütteln und Abkühlen allmählig mit der Phosgenlösung und der zur Abstumpfung der sauren Eigenschaft letzterer nöthigen Menge Kalilauge vereinigt.

Die Reaction verlief nach folgender Gleichung:

$$2\,C_7H_6NH_2SO_3H + COCl_2 + 4\,KOH$$
$$= CO(NHC_7H_6SO_3K)_2 + 2\,KCl + 4\,H_2O.$$

Aus der filtrirten, vorher vom Toluol befreiten Lösung krystallisirte das Kaliumsalz aus, auf welches ich später zurückkommen werde.

Zur Reindarstellung der Säure wurde wieder der Umweg durch das schwer lösliche Barytsalz als nöthig erachtet. Letzteres auf übliche Weise zersetzt führte zur freien Säure, welche nach einmaligem Umkrystallisiren in weissen, undeutlichen Krystallen erhalten wurde, die in kaltem Wasser ziemlich leicht, dagegen fast unlöslich in Alkohol sind.

Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,1882 gr. Substanz gaben 0,3114 gr. Kohlensäure und 0,0754 gr. Wasser.

II. 0,2724 gr. Substanz gaben 0,3226 gr. Bariumsulfat.

III. 0,3490 gr. Substanz gaben 22 ccm. Stickstoff bei 18° und 756 mm. Druck.

	Theorie:		Versuche:		
			I.	II.	III.
C_{15} =	180 =	45,00%	45,25%	—	—
H_{16} =	16 =	4,00 „	4,45 „	—	—
S_2 =	64 =	16,00 „	—	16,26%	—
N_2 =	28 =	7,00 „	—	—	7,27%
O_7 =	112 =	28,00 „	—	—	—
	400 =	100,00%.			

Salze der Di-o-Tolylharnstoffdisulfosäure.

Das Kaliumsalz $CO(NHC_7H_6SO_3K)_2$ krystallisirt in weissen, leicht in Wasser löslichen Krystallen, die kein Wasser enthalten.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2682 gr. Substanz gaben 0,0980 gr. Kaliumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
$K_2 = 78 = 16{,}38\%$	16,54%.

Das Bariumsalz $CO(NHC_7H_6SO_3)_2Ba$ ist weiss und schwer in Wasser löslich; es enthält ebenfalls kein Krystallwasser.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

0,2648 gr. Substanz gaben 0,1175 gr. Bariumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
$Ba = 137 = 25{,}61\%$	26,07%.

Die Alkalisalze und das Ammoniaksalz sind weiss und leicht in Wasser löslich.

Die wässrige Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit essigsaurem Blei einen weissen Niederschlag, mit Kupfersulfatlösung einen grünlich weissen.

Das Silbersalz, erhalten durch doppelte Umsetzung zwischen dem Ammoniumsalz und Silbernitrat, bildet weisse, undeutliche Krystalle, welche schwer in Wasser, leicht in Ammoniak löslich sind.

Die Analyse ergab nachfolgendes Resultat:

0,2275 gr. Substanz gaben 0,0793 gr. metallisches Silber.

Theorie:	Versuche:
$Ag_2 = 216 = 35{,}17\%$	34,85%.

s-Di-p-Tolylharnstoffdisulfosäure.

$$CO\begin{matrix}-NHC_7H_6SO_3H\\-NHC_7H_6SO_3H\end{matrix}$$

Die Säure wurde genau auf dieselbe Weise dargestellt, wie die beiden im vorhergehenden beschriebenen Säuren; sie krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in schönen, wohl ausgebildeten, weissen Nadeln, welche mässig in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich sind.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1437 gr. Substanz gaben 0,2385 gr. Kohlensäure und 0,0574 gr. Wasser.

II. 0,2287 gr. Substanz gaben 0,2650 gr. Bariumsulfat.

III. 0,1832 gr. Substanz gaben 12 ccm. Stickstoff bei 22° und 759 mm. Druck.

	Theorie:		Versuche:		
			I.	II.	III.
C_{15} =	180 =	45,00%	45,26%	—	—
H_{16} =	16 =	4,00 „	4,43 „	—	—
S_2 =	64 =	16,00 „	—	16,21%	—
N_2 =	28 =	7,00 „	—	—	7,44%
O_7 =	112 =	28,00 „	—	—	—
	400 =	100,00%.			

Salze der Di-p-Tolylharnstoffdisulfosäure.

Das Kaliumsalz $CO(NHC_7H_6SO_3K)_2$ bildet weisse Krystalle, welche von Wasser leicht aufgenommen werden und bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

0,2570 gr. Substanz gaben 0,0937 gr. Kaliumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
K_2 = 78 = 16,38%	16,34%.

Das Bariumsalz $CO(NHC_7H_6SO_3)_2Ba$ bildet weisse, undeutliche Kryställchen, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind.

Versetzt man die Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitratlösung, so bilden sich schön ausgebildete, weisse Fäden, von sehr geringer Wasserlöslichkeit, welche jedoch von Ammoniak leicht aufgenommen werden.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,1890 gr. Substanz gaben 0,0667 gr. metallisches Silber.

Berechnet:	Gefunden:
Ag_2 = 216 = 35,17%	35,29%.

Die Salze des Ammoniaks und der Alkalien, sowie das

Bleisalz zeigen dieselben Eigenschaften hinsichtlich der Löslichkeit und der Farbe wie die entsprechenden Salze der Diphenylharnstoffdisulfosäure und der Di-o-Tolylharnstoffdisulfosäure.

Versetzt man eine Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfatlösung, so fällt schon in mässig concentrirter Lösung das grünlichweisse Kupfersalz aus.

s-Di-m-Xylylharnstoffdisulfosäure.

$$CO \begin{matrix} -NHC_8H_8SO_3H \\ -NHC_8H_8SO_3H \end{matrix}$$

Die auf dieselbe Weise wie die drei vorhergehenden Säuren dargestellte Di-m-Xylylharnstoffdisulfosäure krystallisirt in scharf ausgebildeten, weissen Nadeln und ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Von Salzsäure wird sie auch nur in beschränktem Mafse aufgenommen; in Alkohol ist sie völlig unlöslich.

Die Analysenresultate waren folgende:

I. 0,1942 gr. Substanz gaben 0,3385 gr. Kohlensäure und 0,0847 gr. Wasser.

II. 0,2546 gr. Substanz gaben 0,2804 gr. Bariumsulfat.

III. 0,4436 gr. Substanz gaben bei 19° und 763 mm. Druck 25,6 ccm. Stickstoff.

	Theorie:		Versuche:		
			I.	II.	III.
C_{17} = 204 =	47,66%		47,58%	—	—
H_{20} = 20 =	4,67 „		4,84 „	—	—
S_2 = 64 =	14,96 „		—	15,12%	—
N_2 = 28 =	6,54 „		—	—	6,69%
O_7 = 112 =	26,17 „		—	—	—
428 =	100,00%.				

Salze der Di-m-Xylylharnstoffdisulfosäure.

Kaliumsalz und Bariumsalz wurden wieder im Verlaufe der Operationen, die zur Reindarstellung der Säure selbst führten, erhalten. Die Salze der Schwermetalle wurden aus dem Ammoniumsalz dargestellt.

Das Kaliumsalz $CO(NHC_8H_8SO_3K)_2 + 4H_2O$ krystallisirt in wohl ausgebildeten, weissen Spiessen, welche leicht

von Wasser aufgenommen werden, und wie die meisten der dargestellten Salze in Alkohol so gut wie unlöslich sind.

Krystallwasserbestimmung und Analyse führten zu folgenden Zahlen.

I. 0,8630 gr. Substanz verloren 0,1125 gr. Wasser beim Trocknen auf 120—130°.

II. 0,2975 gr. Substanz gaben 0,1049 gr. Kaliumsulfat.

	Theorie:	Versuche:
$4\,H_2O$	= 72 = 12,50%	13,03%
K_2	= 78 = 15,47 „	15,79 „ .

Das Bariumsalz $CO(NHC_8H_8SO_3)_2\,Ba + 8\,H_2O$ fällt aus ziemlich concentrirter Lösung am besten nach Ansäuern mit Essigsäure aus und bildet feine, weisse Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem mässig leicht löslich sind. Obgleich in kaltem Wasser schwer löslich, fällt es aus verdünnter Lösung nur aus, nachdem man einige Zeit Krystalle eingetrieben hat; es bildet dann sehr voluminöse, glänzende Flocken.

Krystallwasserbestimmung und Analyse ergaben folgende Zahlen:

I. 0,4533 gr. Substanz verloren 0,0949 gr. Wasser.

II. 0,3235 gr. Substanz gaben 0,1342 gr. Bariumsulfat.

	Theorie:	Versuche:
$8\,H_2O$	= 144 = 20,36%	20,93%
Ba	= 137 = 24,33 „	24,40 „ .

Das Kupfersalz $CO(NHC_8H_8SO_3)_2\,Cu$ ist grün, krystallinisch und schwer in Wasser löslich.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2873 gr. Substanz gaben 0,0469 gr. Kupfersulfür.

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	= 63 = 12,88%	13,01%.

Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Bleisalz verhielten sich wieder ebenso wie die entsprechenden Salze der drei letzten Säuren.

Vorstehende Untersuchungen wurden während des Sommersemesters 1891 im chemischen Laboratorium der Kgl. Landwirthschaftlichen Hochschule und während des Wintersemesters 1892 in dem zweiten chemischen Laboratorium der Universität Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrath Professor Dr. Landolt meinen innigsten Dank auszusprechen für die liebenswürdige Theilnahme und Fürsorge, die er mir stets bewiesen.

Ebenso danke ich Herrn Privatdocent Dr. W. Markwald für das ausserordentliche Wohlwollen und die freundliche Unterstützung, welche er mir bei der Anfertigung dieser Arbeit hat zu Theil werden lassen.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei in Rostock.